

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-19558

⑬ Int. Cl.⁴

C 07 C 91/10
89/04

識別記号

庁内整理番号

7162-4H
7162-4H

⑭ 公開 昭和62年(1987)1月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 安定化高品質トリエタノールアミンの製造方法

⑯ 特 願 昭60-158337

⑰ 出 願 昭60(1985)7月19日

⑱ 発 明 者	菅 原	晴 茂	高石市取石3-4番2-226
⑱ 発 明 者	徳 永	稀 雄	貝塚市堀3-12-1-616
⑱ 発 明 者	田 中	美 鶴	和泉市光明台2-51-1
⑱ 発 明 者	渡 辺	忠 弘	高石市西取石3-16-1 609号
⑱ 発 明 者	菅 原	隆 志	和泉市弥生町3-2番13-302号
⑲ 出 願 人	三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号		
⑳ 代 理 人	弁理士 最上 正太郎		

明 細 書

1. 発明の名称

安定化高品質トリエタノールアミンの製造方法

2. 特許請求の範囲

エチレンオキシドとアンモニアとを反応させてエタノールアミン類を製造する方法において、反応生成物から未反応物、モノエタノールアミンおよびジエタノールアミンを分離して得られる粗トリエタノールアミンを、ケイ素もしくはアルミニウムの酸化物または水酸化物とアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩または炭酸水素塩とからなる化合物の存在下に、酸素をしゃ断した条件下で温度170～250℃に1～10時間加熱処理した後減圧蒸留することとを特徴とする安定化高品質トリエタノールアミンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、トリエタノールアミンの製造方法

に関する。更に詳しくは無色透明で臭いのない、酸中和した際に異常な発色をしない、かつ品質の経時変化が少く安定した、高品質トリエタノールアミンの製造方法に関する。

(従来の技術)

トリエタノールアミンは通常、エチレンオキシドとアンモニア水とを反応させてつくられる。この場合、反応器を出た反応生成物は、未反応のアンモニアを分離した後ストリッパーに送り、こゝで水分を除去してモノー、ジー、およびトリエタノールアミンを含む混合エタノールアミンを得る。次いでこの混合エタノールアミンを第1蒸留装置に送り減圧蒸留でモノエタノールアミンを分離し、その塔底液を第2蒸留装置に送って減圧蒸留でジエタノールアミンを分離し、更にその塔底液を第3蒸留装置に送って減圧蒸留でトリエタノールアミンを分離する。かくして得られるトリエタノールアミンは普通ジエタノールアミンを4～10重量%含んでいるため、更に減圧蒸留で再度ジエタノールアミンを分離して精製するか、あるいは別途

第2蒸留装置塔底液を次の蒸留装置に送って減圧蒸留で低沸成分を分離し、その塔底液を更に次の蒸留装置で減圧蒸留して高純度のトリエタノールアミンが製造されている。

(発明が解決しようとする問題点)

一方トリエタノールアミンは、脂肪酸アミドや高級アルキル硫酸エステルとして化粧品、洗剤、乳化剤などの原料に用いられる。

そのため、高純度であることは勿論、高品質が要求される。即ち、着色せず、異臭を伴わず、原料として二次的な反応を行わせる際、例えば無水酢酸、クエン酸、硫酸、塩酸、リン酸などの有機酸または無機酸で中和するときに、異常な着色を示さないものが要求されている。しかし、従来の製造方法によれば高純度化は可能であるが、着色および僅かに異臭を伴うことがあり、かつ酸中和着色が高く、また製造直後は良好でも経時変化が大きいなど、高品質化は非常に困難であった。

また従来の製造方法において高純度、高品質化を達成するためには、低沸留分ならびに高沸留分

の分離を十分に行う必要があり、そのため蒸留塔還流比を大きくし、且つ分離する留出量または塔底抜き量を増やすなどの操作が必要となる。その結果、製品収量は低下し経済性が損われるという問題があった。

また一般的にトリエタノールアミンは熱劣化を受けやすく高温で長時間加熱することにより品質が悪化すると云われており、そのため蒸留精製工程において熱劣化を極力さけるために種々の考案がなされている。しかしその結果においても蒸留留出品の着色や異臭の問題、更には品質や色相の経時変化等の問題点はまだ完全には解決されていない。

本発明の目的は以上の観点にたつて、無色透明で異臭のない、酸中和の際に異常な発色をせず、かつ品質の経時変化が少い、安定した高品質トリエタノールアミンの製造方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、前記問題点を解決するため鋭意研

究を行い、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

エチレンオキシドとアンモニアとを反応させてエタノールアミン類を製造する方法において、反応生成物から未反応物、モノエタノールアミンおよびジエタノールアミンを分離して得られる粗トリエタノールアミンを、ケイ素もしくはアルミニウムの酸化物または水酸化物とアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩または炭酸水素塩とからなる化合物の存在下に、酸素をしゃ断した条件下で温度170～250℃に1～10時間加熱処理した後減圧蒸留することとを特徴とする安定化高品質トリエタノールアミンの製造方法である。

本発明の方法を更に詳細に説明する。

本発明の粗トリエタノールアミンはエチレンオキシドとアンモニアの通常の反応で製造されるエタノールアミン類混合物から常法で分離される。

本発明の方法では得られたエタノールアミン類の生成比率が異なったものであっても何ら差し支え

はない。

反応生成物はまず未反応のアンモニアを分離した後、脱水塔に送って水分を除去し、モノー、ジー、およびトリエタノールアミンを含む混合エタノールアミンを得る。次いでこの混合エタノールアミンを第1蒸留装置で減圧蒸留でモノエタノールアミンを分離し、その塔底液を第2蒸留装置に送って減圧蒸留でジエタノールアミンを分離する。本発明においてはこゝで得られる塔底液即ち粗トリエタノールアミンに所定の添加剤を加えて加熱処理装置で酸素をしゃ断した条件下に加熱処理を行う。

本発明の方法において添加剤として用いられる化合物は

a) ケイ素もしくはアルミニウムの酸化物または水酸化物と

b) アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩または炭酸水素塩

とからなる化合物であって、これらの化合物はa)とb)の化合物からなる複合化合物であって

も、また a) と b) の混合物であっても差し支えなく、さらにまた a) 、 b) それぞれの化合物が 1 種または 2 種以上の化合物からなる化合物であっても差し支えない。

これらの化合物としては、例えばケイ酸ナトリウム (Na_4SiO_4)、メタケイ酸カリウム (K_2SiO_3)、メタケイ酸カリウムナトリウム (KNaSiO_3)、酸化アルミニウムナトリウム (AlNaO_2)、アルミノケイ酸カリウム ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_3$)、酸化アルミニウムマグネシウム化合物 ($2.5\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; 協和化学工業商品名=キョーワード 300) などの複酸化物や、水酸化アルミニウム・炭酸水素ナトリウム ($\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{NaHCO}_3$; 同商品名=キョーワード 400)、水酸化アルミニウム・水酸化マグネシウム・炭酸マグネシウム ($\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 同商品名=キョーワード 500) などの複合化合物が挙げられる。

またカレット ($\text{K}_2\text{CO}_3 / \text{SiO}_2$ 30:70重量%混合物) は好適に用いられる混合物として挙げら

れる。

これらの添加剤は通常は粉末状のものが使用される。粒状になると効力がやや低下するものの、しかし添加剤の大きさには特に制限はない。

添加量は通常 0.01 重量% ~ 1 重量% で好ましくは 0.05 重量% ~ 0.2 重量% である。しかしこれ以上添加しても勿論差し支えない。

添加剤は加熱処理前に添加されるがその方法は予めエタノールアミン類においてスラリー状あるいはペースト状にしてフィードするとか、又は粉状のまま添加するなど処理しようとする粗トリエタノールアミンに均一に分散混合する様な形式であれば特に限定はなく、例えばラインミキシング又はかきまぜ混合槽を設置する等の方法が採用出来る。

本発明の方法における粗トリエタノールアミンの加熱処理温度は 170 ~ 250℃ であって、加熱温度が 170℃ 未満では加熱処理に長時間を要し実用的でなくしかも十分な効果を期待する事ができず、また 250℃ を超えると熱分解による生成物が原因

となる新たな着色によりかえって品質が悪化する。

加熱処理時間は 1 ~ 10 時間であって、適度な温度範囲においては加熱処理温度が低ければ加熱時間を長くし、高ければ短くすることができる。特に好ましい加熱処理温度は 190 ~ 210℃、時間は 5 ~ 2 時間である。

操作圧力は加圧、常圧、減圧いずれでも良く、特に限定はない。

本発明の加熱処理は回分式でも連続式でも実施できる。

また本発明の方法による加熱処理装置は何ら複雑な装置を必要とせず、通常の熱交換器またはジャケットないし内部コイルを有した加熱釜型のものであって所定時間の滞留時間を保持できるものであればよい。しかし連続法による場合、混合フロータイプでは時にショートパスにより効果にばらつきが出る惧れがあるので、プラグフローが望ましい。また回分式の場合はかきまぜまたはポンプ循環などにより良好な効果が得られる。

かくして加熱処理を終った粗トリエタノールア

ミンは第 3 蒸留装置に送り、減圧蒸留により低沸点成分の分離およびトリエタノールアミンの精留を行って、高品質の精製トリエタノールアミンを得る。

また回分式加熱処理と回分式蒸留とを組み合わせ、例えば次のように実施することも可能である。即ち第 2 蒸留装置の塔底液を回分式蒸留塔ボットに供給し、添加剤の所定量を添加したのち、リボイラーに循環しながら加熱し所定の条件下で加熱処理後引続き減圧蒸留により低沸点成分を分離し、次いでトリエタノールアミンを留出分離し製造することができる。

本発明の方法では更にこれらの加熱処理およびその後の減圧蒸留を、酸素をシャ断した条件で行うことが必要である。本発明の目的を達するためには加熱処理装置、トリエタノールアミン減圧蒸留塔ならびに付帯設備は空気のもれ込みを防ぐ事が肝要であり、かつまたスタートに際しても装置内は窒素等により十分に置換し酸素ガスを排除したのち使用することが必要である。

従来トリエタノールアミンは熱劣化をうけやすく高温で長時間加熱する事により品質が悪化すると思われており特に 190℃以上の条件下では蒸留々出品が着色したり、経時変化が大きいなどの問題が発生するとされていた。しかし本発明の方法により酸素との接触を厳密に防止して高温処理および減圧蒸留して得られるトリエタノールアミンはおどろくべき事に無色透明で、異臭を伴わず、かつ酸中和着色が殆どなく、更に経時変化による品質低下が抑制される、安定な高品質のトリエタノールアミンである。

(実施例)

以下本発明を実施例および比較例により具体的に説明する。

実施例-1

エタノールアミン製造プラントにおいて、エチレンオキシドと30重量%アンモニア水溶液をモル比1:3、加圧下に反応温度60℃で1時間反応させ、反応液から未反応のアンモニアを除き、次に脱水して混合エタノールアミンを得、更に減圧蒸

留によりモノエタノールアミンおよびジエタノールアミンを分離して塔底液として得られた、トリエタノールアミン94.5重量%および残余はジエタノールアミンと僅かな高沸物より成る粗トリエタノールアミンを、冷却して、窒素シールした容器に採取、保存して以下の処理の原料として用いた。

直径3cm、高さ50cmのガラス製ウイドマー蒸留塔、窒素出入口および窒素用毛細管を備えた1ℓのガラスフラスコに粗トリエタノールアミン 700gを秤取りし、酸化アルミニウムナトリウムの粉末 0.7g(粗トリエタノールアミンに対し0.1重量%)を添加する。装置内を窒素で置換したのち、毛細管より少量の窒素を導入しながら加熱を開始する。設定温度200℃で2時間加熱処理を行い、加熱を一時中止して放冷し、150℃に至って減圧蒸留を開始し、174~178℃/3mmHgの留分を分取し、純度98.7重量%のトリエタノールアミン520gを得た。

この精製トリエタノールアミンにつき色相(A P H A)測定および酸中和着色試験を実施した。

こゝに色相(A P H A)とは分光光度計により蒸留水基準で50mm/mのセルを用いて波長 420nmの吸光度を測定し、A P H Aに換算した値である。また酸中和着色度とは次の如く行った値である。すなわちトリエタノールアミン45gを有栓三角フラスコに採り水5gを加えてよくかきまぜ、次いでリン酸10g、更にプロピレングリコール12.5gを加えよく混合し栓をして75℃の湯浴中で20分間加温した後分光光度計により蒸留水を基準とし、20mm/mのセルを用いて波長 420nmおよび 530nmにおける吸光度(-log T)を測定して求めた。

(以下同様。)

得られた精トリエタノールアミンの色相(A P H A)は5以下であり、リン酸中和着色度は 420nmで 0.012、530nmで 0.004であった。

また臭気は著るしくマイルドであった。

実施例-2~3

実施例-1において酸化アルミニウムナトリウムの量を0.35g(粗トリエタノールアミンに対し0.05重量%)および 1.4g(同 0.2重量%)に

変え、その他は実施例-1と同様に処理をした。結果を表-1に示す。

比較例-1

実施例-1において酸化アルミニウムナトリウムを使用せずに、それ以外は実施例-1と同様に加熱処理および減圧蒸留を行ってトリエタノールアミンを得た。その結果を、表-1に示す。実施例-1の結果と比べて色相及び酸中和着色度は劣っていた。

比較例-2

実施例-1において酸化アルミニウムナトリウムは使用し、加熱処理は行わずに実施例-1と同様に減圧蒸留してトリエタノールアミンを得た。その結果を表-1に示す。実施例-1の結果と比べて色相及び酸中和着色度は劣っていた。

比較例-3

実施例-1において酸化アルミニウムナトリウムを使用せず、また加熱処理も行わずに実施例-1と同様に減圧蒸留してトリエタノールアミンを得た。その結果を、実施例-1の結果とも併せて

表-1に示す。実施例-1の結果と比べて色相及び酸中和着色度は大きく劣っていた。

表-1

	添加剤	添加量 (重量%)	色相 (APHA)	酸中和着色度	
				420 nm	530 nm
実施例-2	酸化アルミニウムナトリウム	0.05	5 >	0.015	0.007
実施例-1	同上	0.1	5 >	0.012	0.004
実施例-3	同上	0.2	5 >	0.011	0.005
比較例-1	無添加・加熱処理	—	10	0.022	0.012
比較例-2	酸化アルミニウムナトリウム 加熱処理せず	0.1	22	0.035	0.025
比較例-3	無添加・加熱処理せず	—	30	0.045	0.030

実施例 - 4 ~ 7

実施例 - 1 と同様の方法で添加剤のみをかえて同様に処理した。結果を表 - 2 に示す。

実施例 - 8 ~ 10

実施例 - 1 と同様の方法で添加剤としてケイ酸カリウムナトリウム 0.1重量%を添加し、加熱処理温度を 190、200および 210℃にかえて同様に処理した。結果を表 - 3 に示す。

表 - 2

	添加剤	添加量 (重量%)	色相 (APHA)	酸中濁色度	
				420 nm	530 nm
実施例 - 4	ケイ酸カリウム	0.1	5 >	0.015	0.008
実施例 - 5	カレット	0.1	5 >	0.011	0.008
実施例 - 6	キョーワード 300	0.1	5 >	0.014	0.007
実施例 - 7	キョーワード 500	0.1	5 >	0.012	0.008

表 - 3

	添加剤	添加量 (重量%)	加熱処理条件		色相 (APHA)	酸中濁色度	
			温度 (°C)	時間 (hr)		420 nm	530 nm
実施例 - 8	ケイ酸カリウムナトリウム	0.1	190	3	5 >	0.012	0.008
実施例 - 9	同上	0.1	200	2	5 >	0.015	0.008
実施例 - 10	同上	0.1	210	2	5 >	0.015	0.010

実施例-11

実施例-1において添加剤をケイ酸カリウムナトリウム 0.7g (0.1重量%)にかえた以外は実施例-1と同様に処理して粗トリエタノールアミンを得た。得られたトリエタノールアミンの純度は98.5重量%であった。これを褐色瓶に保存し室内に温度18~25℃で放置し、90日に亘って色相、酸中和着色度の経時変化を調べた。結果を表-4に示す。

〔発明の効果〕

本発明の方法によれば、無色透明で異臭を伴わず、かつ酸中和時における着色を殆んど認めない、更に経時的変化による品質低下の抑制された、安定な高品質トリエタノールアミンを容易に且つ経済的に製造することが出来る。

表-4

添加剤	項目		経過日数			
			開始時	30	60	90
無添加・加熱処理	色相 (APHA)		10	17	21	28
	酸中和 着色度	420nm	0.023	0.033	0.060	0.081
		530nm	0.012	0.021	0.040	0.067
ケイ酸カリウムナトリウム 0.1 重量%	色相 (APHA)		5 >	8	11	12
	酸中和 着色度	420nm	0.015	0.015	0.020	0.028
		530nm	0.010	0.012	0.015	0.018

特許出願人 三井東圧化学株式会社

代理人 (7524) 最上正太郎

手続補正書

昭和60年07月22日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

1. 事件の表示 60-158337
昭和60年07月19日提出の特許願

2. 発明の名称
安定化高品質トリエタノールアミンの製造方法

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住所 東京都千代田区篠が関三丁目2番5号
名称 (312) 三井東圧化学株式会社

4. 代理人 107 583-0306
住所 東京都港区赤坂1丁目8番1号
永谷シテイプラザ 201号

氏名 (7524) 最上正太郎

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正の対象
明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容
明細書第7頁第16行目から同第17行目にかけて

「 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 」とあるのを「 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2(\text{OH})_{10}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 」とある

補正する。

方式審査

立花

60.7.22